

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 205 582 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
15.05.2002 Patentblatt 2002/20

(51) Int Cl.7: C25D 3/56, C25D 3/10

(21) Anmeldenummer: 00124672.7

(22) Anmeldetag: 11.11.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder: Horsthemke, Helmut
40227 Düsseldorf (DE)

(74) Vertreter: Stenger, Watzke & Ring Patentanwälte
Kaiser-Friedrich-Ring 70
40547 Düsseldorf (DE)

(71) Anmelder: Enthone-OMI (Deutschland) GmbH
42699 Solingen (DE)

(54) Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung aus einer chromhaltigen Lösung

(57) Verfahren zur Beschichtung insbesondere von metallischen Werkstoffen, wobei zur Bildung einer Korrosionsbeständigen und hochglänzenden Schicht eine Chromlegierung aus einem Elektrolyten abgeschieden wird, der neben Chrom- und Schwefelsäure ein Isopolyanionen ausbildendes Metall sowie eine organische Verbindung enthält. Dabei führt die Verwendung von

Molybdän und einer kurzkettigen aliphatischen Sulfonsäure zu einem Überzug mit den gewünschten Eigenschaften. Dabei zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren ferner dadurch aus, daß die abgeschiedene Schicht nur wenig von den Arbeitsbedingungen beeinflusst wird.

EP 1 205 582 A1

Beschreibung

[0001] Die Verwendung von Chrom zur Oberflächenveredelung wird seit langem in der Industrie eingesetzt. Dabei reicht die Anwendungsbreite von dünnen Schichten für dekorative Zwecke bis hin zur Ausbildung von Hartchromschichten. Bei der modernen Hartverchromung sind eine hohe Härte und Verschleißbeständigkeit, eine Beständigkeit gegen chemische Einflüsse, eine Korrosionsbeständigkeit sowie eine hohe Temperaturbeständigkeit erstrebenswerte Vorteile.

[0002] Der überwiegende Teil der dekorativen Verchromung sowie fast die gesamte Hartverchromung wird mit CrO_3 als Elektrolyt durchgeführt. Die damit verbundenen Nachteile wie geringe Stromausbeuten bei gleichzeitig hohen Stromdichten, eine hohe Sensibilität gegenüber den Abscheidungsbedingungen bei einer geringen Streufähigkeit, sowie die Notwendigkeit des Einsatzes von Katalysatoren werden wegen der hervorragenden Schichteigenschaften von Chrom in Kauf genommen.

[0003] In weitaus größerem Maße als bei anderen metallabscheidenden Elektrolyten ist die Stromausbeute der Chromelektrolyte von der Elektrolytzusammensetzung und den verwendeten Verfahren abhängig. Daher wurden kontinuierlich Versuche unternommen, die Stromausbeute bei der Verchromung zu erhöhen. So offenbart die Patentschrift DE 34 02 554 die Verwendung einer organischen Verbindung als Mittel zur Erhöhung der Stromausbeute, bei der galvanischen Abscheidung von Hartchrom. Als organische Verbindung wird dabei der Einsatz einer gesättigten aliphatischen Sulfonsäure bzw. eines Sulfonsäurederivats offenbart. Auch die US 4,588,481 sowie die US 5,176,813 offenbaren die Verwendung derartiger Substanzen zu dem Zweck, die Stromausbeuten zu erhöhen. Auch ist dem Stand der Technik aus der US-PS 37 45 097 bekannt, daß die Anwesenheit von Alkylsulfonsäuren im Elektrolyten zu irrisierenden Effekten auf den an sich glänzenden Chromüberzügen führt, wodurch außergewöhnlich dekorative Überzüge abgeschieden werden.

[0004] Trotz vielfach bekannter Chromabscheidungsverfahren besteht nach wie vor ein großer Bedarf an Chromabscheidungsverfahren, die es ermöglichen, Überzüge mit besonderen Eigenschaften auszubilden. Metallische Überzüge dienen neben dekorativen Zwecken insbesondere der funktionellen Beschichtung von Werkstücken, um den beim bestimmungsgemäßen Einsatz auftretenden Beanspruchungsmechanismen durch geeignete Oberflächeneigenschaften, wie beispielsweise Härte, Verschleißfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Reibbeschaffenheit oder thermische und chemische Beständigkeit Rechnung zu tragen. Diese Eigenschaften können insbesondere durch die Verwendung von Legierungen definierter Zusammensetzung beeinflusst werden. Desweiteren enthalten die verwendeten Elektrolyten oftmals spezielle Zusätze, welche die Eigenschaften der Überzüge zusätzlich beeinflussen.

[0005] Insbesondere die von Chromschichten bekannte Neigung zur Bildung von Mikrorissen, was zu einer geringen Korrosionsresistenz führt, hat zu der Suche nach Chromlegierungen geführt, welche die bekannten Vorteile verbessern, sowie die bekannten Nachteile beheben. Die Abscheidung von neben Chrom auch Molybdän oder Vanadium enthaltenden Legierungen durch Elektrolyse ist in einschlägigen Veröffentlichungen beschrieben. Insbesondere wurde versucht, durch Chrom-Molybdänlegierungen die Korrosions-, Abrieb-, und Hitzebeständigkeit zu verbessern. Tests zeigten jedoch, daß es sich als schwierig erwies, die veröffentlichten Verfahren zu reproduzieren. Desweiteren zeichnen sich die bekannten Verfahren zur Erzeugung einer Chrom-Molybdänlegierung durch eine äußerst geringe Stromausbeute aus, wodurch die bekannten Verfahren unökonomisch und im Bereich der Massengalvanisierung nicht einsetzbar waren.

[0006] Um den bekannten Nachteil der geringen Stromausbeute bei Abscheidung von Chrom-Molybdän-Schichten zu überkommen, ist aus der EP 0848 086 A1 bekannt, der Legierung Iod zuzusetzen, um die Stromausbeute zu erhöhen. Dies ist natürlich mit dem Nachteil verbunden, daß giftige Dämpfe freigesetzt werden können und sich ferner durch Verflüchtigung die Konzentrationszusammensetzung im Bad verändert.

[0007] Die im Stand der Technik bekannten Verfahren führen nur zu matten Chrom-Molybdänlegierungen, die ungleich unattraktiver im Vergleich zu den bekannten reinen Chromschichten sind. Ferner besteht ein Bedürfnis ein Verfahren zu entwickeln, welches durch die Arbeitsbedingungen wenig beeinflusst wird, um eine konstante Qualität bei geringem Kontrollaufwand zu gewährleisten.

[0008] Aufbauend auf dem bekannten Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung daher die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Herstellung einer Legierung bereitzustellen, welche die im Stand der Technik bekannten Nachteile überkommt und die Erzeugung einer Schicht gewährleistet, welche sich durch eine im Vergleich zu den reinen Chromschichten höhere Korrosions- und insbesondere Chloridbeständigkeit auszeichnet, sowie insgesamt einen hohen Glanz aufweist. Ferner soll das Verfahren hohe Stromausbeuten gewährleisten. Ferner soll mit der Erfindung ein Elektrolyt zur Durchführung des Verfahrens vorgeschlagen werden.

[0009] Gelöst wird diese Aufgabe gemäß des Patentspruch 1.

[0010] Gemäß eines ersten Lösungsansatzes wird mit der Erfindung vorgeschlagen, eine Chromlegierung aus einem Elektrolyten abzuscheiden, welcher neben Chrom- und Schwefelsäure auch ein Isopolyanionen ausbildendes Metall enthält, wie z.B. Molybdän, Vanadium, Wolfram oder Niob. Als besonders vorteilhaft hat sich dabei die Verwendung von Molybdän erwiesen, das in Form von Molybdänsäure oder von Molybdänsalzen dem Elektrolyten zugesetzt wird.

[0011] Reine Chrom-Molybdänlegierungen haben jedoch ein mattes, graues Aussehen. Dem Vorteil einer höheren Korrosionsbeständigkeit steht das stumpfe Aussehen, sowie eine äußerst aufwendige Verfahrensführung sowie die geringen Stromausbeuten entgegen. Darüber hinaus werden die Zusammensetzung der so abgeschiedenen Schichten stark von den Arbeitsbedingungen beeinflusst und sind dadurch wenig geeignet für eine technische Verwendung.

[0012] In überraschender Weise zeigte sich jedoch, daß nach Zugabe einer organischen Verbindung, insbesondere durch Zugabe einer kurzkettigen, aliphatischen Sulfonsäure, zu einer neben Chromsäure auch Schwefelsäure und mindestens ein Isopolyanionen ausbildendes Element enthaltenen Elektrolytlösung, es zu einer über einen weiten Arbeitsbereich konstanten Abscheidung von glatten, glänzenden Chromlegierungsschichten definierter Zusammensetzung kommt und somit die oben genannten bekannten Nachteile wie das matte, graue Aussehen und die Störanfälligkeit überwunden werden. Dadurch ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren, mit einem geringen Aufwand an analytischen Verfahrenskontrollen, die Erzeugung einer technisch brauchbaren Schicht mit konstanter Zusammensetzung zu garantieren, welche die vorteilhaften Chrom-Molybdän-Legierungseigenschaften aufweist und sich durch einen dekorativen Glanz sowie eine glatte Oberfläche auszeichnet. Die kombinierte Beigabe einer organischen Verbindung mit einem Isopolyanionen ausbildenden Element führt daher in überraschender Weise zu einer verbesserten Chromlegierungsabscheidung. Dadurch wurde überraschend gezeigt, daß die organische Verbindung nicht nur die Stromausbeute beeinflusst, sondern auch einen direkten, vorteilhaften Einfluß auf die Ausbildung der Legierung hat, was sich insbesondere in dem Glanz und nicht zuletzt in der konstanten Zusammensetzung der erfindungsgemäß gebildeten Schicht äußert. Ferner weist die erfindungsgemäß gebildete Schicht weitere vorteilhafte Eigenschaften auf, die sie sowohl gegenüber den reinen Chromüberzügen als auch den im Stand der Technik bekannten Chrom-Molybdänlegierungen auszeichnet. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht daher die technische Verwendung der ansonsten zu stark von den Arbeitsbedingungen beeinflussten, matten und grauen Chrom-Molybdänlegierungen. Darin liegt auch ein Vorteil gegenüber reinen Chromüberzügen, die auch eine hohe Sensibilität gegenüber den Abscheidebedingungen aufweisen. Dadurch ist das erfindungsgemäße Verfahren in besonderen Maße wirtschaftlich, da die Produktqualität eine höhere Konstanz aufweist und somit ein geringer Ausschuß anfällt. Weitere vorteilhafte Eigenschaften des mit dem erfindungsgemäßen Verfahren abgeschiedenen Schicht werden nachfolgend genannt.

[0013] Als insbesondere vorteilhaft hat sich der Einsatz der in der DE 34 02 554 beschriebenen organischen Verbindungen erwiesen. Diese Verbindungen werden als Katalysatoren - neben Schwefelsäure und/

oder gegebenenfalls Fluoriden - zugegeben. Gegenüber den Fluoriden bzw. den komplexen Fluoriden haben kurzkettige Sulfonsäuren den Vorteil, daß z.B. Stahl als Grundmaterial nicht angegriffen wird. Als insbesondere vorteilhaft hat sich der Einsatz von gesättigten, aliphatischen Sulfonsäuren mit maximal zwei Kohlenstoffatomen und maximal sechs Sulfonsäuregruppen bzw. deren Salze oder Halogenderivate erwiesen. So führt der Einsatz einer gesättigten aliphatischen Sulfonsäure bzw. von deren Salzen oder Halogenderivaten nicht nur zu einer Erhöhung der Stromausbeute, sondern auch zu dem oben genannten überraschenden Einfluß auf den Glanz und die Toleranz der erfindungsgemäß abgeschiedenen Chrom-Molybdänlegierung gegenüber den Arbeitsbedingungen, bei konstanter Zusammensetzung und Qualität der Legierungsschicht. Dieser Einfluß ist völlig neu, und das erfindungsgemäße Verfahren bietet daher erstmals die Möglichkeit, wenig aufwendig glänzende Chrom-Molybdänlegierungen herzustellen, welche viele vorteilhafte Eigenschaften von reinen Chromschichten aufweisen, sowie zusätzliche, durch die Legierung begünstigte Eigenschaften aufweisen, was insgesamt zu einer glänzenden Schicht führt, welche sowohl den reinen Chromschichten als auch den bekannten Chrom-Molybdänschichten in vielerlei Hinsicht überlegen ist.

[0014] Chrom-Molybdänschichten, die aus einem schwefelsauren Elektrolyten abgeschieden werden, weisen bei geringer Reißdichte breite Risse auf, die von der Oberfläche bis zum Grundmaterial reichen können, was die Korrosionsbeständigkeit verschlechtert. Das erfindungsgemäße Verfahren überkommt diesen Nachteil durch Zugabe einer organischen Verbindung, insbesondere durch Zusatz einer Sulfonsäure, da sich dadurch die Reißdichte deutlich erhöht. Die Risse der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren abgeschiedenen Schichten sind daher sehr fein und reichen nicht mehr bis zum Grundmaterial. Dies beeinflusst außerordentlich vorteilhaft die Korrosionsbeständigkeit und bewirkt einen klaren Vorteil der mit den erfindungsgemäßen Verfahren abgeschiedenen Schichten gegenüber den bekannten Chrom-Molybdän-Schichten.

[0015] So zeigten Untersuchungen ferner, daß reine Chrombeschichtungen deutlich höhere anodische Ströme erlauben, als die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte Beschichtung aus Chrom, Molybdän und einer kurzkettigen aliphatischen Sulfonsäure. Ferner zeigte sich, daß bei der Verwendung von Molybdänverbindungen zusammen mit organischen Verbindungen Schichten abgeschieden werden, die im Vergleich zu den reinen Chromschichten deutlich geringere anodische Korrosionsströme aufweisen. Dadurch wird gezeigt, daß die erfindungsgemäß abgeschiedenen Schichten eine deutlich höhere Korrosionsbeständigkeit als reine Hartchromschichten aufweisen. Dieser deutliche Unterschied resultiert ferner in einer besseren chemischen Beständigkeit der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Schicht gegenüber Chlori-

den. Des weiteren zeichnen sich die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren abgeschiedenen Schichten in vorteilhafter Weise durch eine große Härte und einen hohen Abriebwiderstand aus. Die Härte des mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Überzugs liegt im Bereich von Hartchromüberzügen.

[0016] Erfindungsgemäß kann dem Elektrolyten Molybdänsäure in einer Menge von 10 g/l bis hin zur Löslichkeitsgrenze zugegeben werden. Dabei hat sich der Zusatz von 50-70 g/l Molybdänsäure als besonders vorteilhaft erwiesen. Ferner enthält der Elektrolyt Chromsäure in einer Menge von 100 g/l bis 400 g/l in Abhängigkeit von der gewünschten Einbaurate. Zusätzlich weist der Elektrolyt katalysierende Schwefelsäure in einem Mengenbereich von 1 g/l bis 6 g/l auf, wobei er jedoch vorzugsweise 2 g/l enthält. Die organische Verbindung wird mit einer Konzentration von über 0,1 g/l dem Elektrolyten zugesetzt, als insbesondere vorteilhaft hat sich eine Menge von 2 g/l erwiesen. Ferner können dem Elektrolyten Halogenide, vorzugsweise komplexe Halogenide, zugesetzt werden.

[0017] In vorteilhafter Weise ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren, daß die Betriebsparameter Elektrolytzusammensetzung, Elektrolyttemperatur und/oder Stromdichte in Abhängigkeit der gewünschten Molybdäneinbaurate eingestellt werden können. So kann nach den jeweiligen Anforderungen gezielt eine erfindungsgemäßer Überzug bereitgestellt werden. Erfindungsgemäß weisen die elektrolytisch abgeschiedenen Chrom-Molybdän-Legierungsschichten eine Molybdäneinbaurate zwischen 0,1 Gew.-% und 10 Gew.-% auf. Es zeigte sich, daß optimierte Abscheidungsergebnisse zu erzielen sind, wenn Chrom- und Schwefelsäure in einem Verhältnis von ca. 100:1 und Chrom- und Molybdänsäure in einem Verhältnis von ca. 3:1 bis 4:1 im Elektrolyten enthalten sind.

[0018] Zur Abscheidung der Chromlegierung wird der Elektrolyt mit einer Außenstromquelle verbunden. In vorteilhafter Weise erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren einen weiten Stromdichte-Arbeitsbereich, bei Gewährleistung einer sehr glänzenden Schichtabscheidung. Dabei kann eine Bestromung mit einer Stromdichte im Bereich von 5 A/dm² bis wenigstens 200 A/dm² durchgeführt werden, so daß auch eine High Speed Verchromung problemlos möglich ist.

[0019] Vorteilhafter Weise ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren eine sicher haftende, korrosionsbeständige und glänzende Schicht bei hoher kathodischer Stromausbeute abzuscheiden. Dabei wird vorzugsweise mit einer kathodischen Stromausbeute von nicht weniger als 15%, vorzugsweise von über 20% gearbeitet.

[0020] Insbesondere vorteilhaft hat sich ein Überzug erwiesen, der bei einem Stromdichte-Arbeitsbereich von 20-50 A/dm² bei sehr glänzender Abscheidung und einer Molybdäneinbaurate von 1% erfindungsgemäß gebildet wird.

[0021] Ferner kann dem Elektrolyten ein Element der VI Hauptgruppe hinzu gegeben werden. Dabei kann

dieser Zusatzstoff als Salz oder als Mischungen davon zugesetzt werden. Als Salz sind z.B. Sulfate, Halogenide, Carbonate, Chromate, Dichromate, Oxide, Hydroxide, Acetate, Sulfonate sowie Verbindungen, bei denen das Element als Anion vorliegt, bezeichnet. Dabei liegt die Menge an Zusatzstoff in einem Bereich von 0,25 mMol bis 2,5 Mol/l, vorzugsweise jedoch unter oder gleich 0,1 Mol/l. Insbesondere vorteilhaft hat sich die Zugabe von Selen oder Tellur erwiesen. Durch die Zugabe der Verbindungen dieser Elemente zu dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in vorteilhafter Weise die Rißzahldichte beeinflußt.

[0022] Im Folgenden soll die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels erläutert werden:

Beispiel 1:

[0023] In einem Elektrolyten mit 200g/l Chromsäure (CrO₃), 60g/l Molybdänsäure (handelsübliche Qualität, ca. 85% MoO₃) und 1% Schwefelsäure, bezogen auf den Chromsäuregehalt, wird auf einem Körper aus z.B. Stahl bei 55°C und einer kathodischen Stromdichte von 50 A/dm² bei Zugabe von 2,1 g/l Methansulfonsäure, eine hochglänzende, korrosionsbeständige Chrom-Molybdänschicht abgeschieden. In diesem Ausführungsbeispiel wird erfindungsgemäß als organische Verbindung aus der Gruppe der kurzkettigen, aliphatischen Sulfonsäuren Methansulfonsäure als zusätzlicher Katalysator zu der Schwefelsäure zugegeben. Die Stromausbeuten liegen in einem Bereich von ca. 20%.

[0024] Dieses Ausführungsbeispiel dient der Erläuterung und ist nicht beschränkend. Die zuzusetzenden Mengen der einzelnen Katalysatoren können variieren und hängen von der Badzusammensetzung und den Abscheidungsbedingungen ab.

[0025] Mit dem beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich sämtliche Werkstoffe, insbesondere metallische, mit einer Chrom-Molybdänlegierung überziehen, welche sich gegenüber herkömmlichen Chrom-Molybdänlegierungen insbesondere durch ihr glattes, glänzendes Aussehen auszeichnet, sowie sich gegenüber reinen Chromschichten durch ihre bessere Korrosionsbeständigkeit, insbesondere ihre chemische Beständigkeit gegenüber Chloriden, sowie ferner durch ihre wenig störanfällige Abscheidung hervorhebt. Ferner gewährleistet das erfindungsgemäße Verfahren konstante Arbeitsbedingungen sowie eine hohe Stromausbeute.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung von Werkstoffen, insbesondere von metallischen Werkstoffen, wobei zur Bildung einer Korrosions- und insbesondere Chloridbeständigen Schicht, die sich durch einen hohen Glanz auszeichnet, eine Chromlegierung aus einem Elektrolyten abgeschieden wird, der ne-

- ben Chrom- und Schwefelsäure zumindest ein Isopolyanionen ausbildendes Metall sowie eine organische Verbindung enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Isopolyanionen ausbildende Metall Molybdän in Form von Molybdänsäure oder von Molybdänsalzen dem Elektrolyten zugesetzt wird. 5
 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem Elektrolyten Molybdänsäure in einer Menge von 10 g/l bis zur Löslichkeitsgrenze hinzugegeben wird. 10
 4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem Elektrolyten Molybdänsäure in einer Menge von 50 g/l bis 70 g/l hinzugegeben wird. 15
 5. Verfahren nach einem oder mehreren der obigen Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** als organische Verbindung eine kurzkettige aliphatische Sulfonsäure, deren Salze und/oder deren Halogenderivate dem Elektrolyten zugegeben werden. 20
 6. Verfahren nach einem oder mehreren der obigen Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die organische Verbindung in einer Konzentration von 0,1 g/l bis 10 g/l dem Elektrolyten hinzugefügt wird. 25
 7. Verfahren nach einem oder mehreren der obigen Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** ca. 2 g/l der organischen Verbindung dem Elektrolyten zugesetzt wird. 30
 8. Verfahren nach einem oder mehreren der obigen Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** Methansulfonsäure verwendet wird. 35
 9. Verfahren nach einem oder mehreren der obigen Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Zusatzstoff aus der VI Hauptgruppe als Salz oder anders geartete Mischung in einem Bereich von 0,25 mMol bis 2,5 Mol/l Elektrolyt dem Elektrolyten zugesetzt wird. 40
 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** Selen und/oder Tellur verwendet wird. 45
 11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Zusatzstoff in einer Menge von unter oder gleich 0,1 Mol/l Elektrolyt bezogen auf das jeweilige Element liegt. 50
 12. Verfahren nach einem oder mehreren der obigen Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bestromung mit einer Stromdichte in einem Bereich von 5 A/dm² bis 200 A/dm² durchgeführt wird. 55
 13. Verfahren nach einem oder mehreren der obigen Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bestromung mit einer Stromdichte von 20 A/dm² bis 100 A/dm² erfolgt.
 14. Verfahren nach einem oder mehreren der obigen Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Molybdäneinbaurrate einen Wert zwischen 0,1 Gew.-% und 10,0 Gew.-% aufweist.
 15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** mit einer kathodischen Stromausbeute von nicht weniger als 15%, vorzugsweise von über 20%, gearbeitet wird.
 16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** mit einer Badtemperatur von 20 bis 70°C gearbeitet wird.
 17. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Betriebsparameter Elektrolytzusammensetzung, Elektrolyttemperatur und/oder Stromdichte in Abhängigkeit der gewünschten Molybdäneinbaurrate gewählt werden können.
 18. Elektrolyt zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 17 für die galvanische Abscheidung einer Chrom-Molybdän-Legierung, **dadurch gekennzeichnet, daß** dieser neben Chrom- und Schwefelsäure auch ein Isopolyanionen ausbildendes Metall in Form von Säure oder Salz oder einem anderen Derivat zusätzlich eine organische Verbindung aufweist.
 19. Elektrolyt nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** er Molybdän als Isopolyanionen ausbildendes Metall, sowie eine kurzkettige aliphatische Sulfonsäure, deren Salze und/oder deren Halogenderivate, als organische Verbindung enthält.
 20. Elektrolyt nach Anspruch 18 oder 19, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Elektrolyt Chromsäure in einer Menge von 100 g/l bis 400 g/l enthält.
 21. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 18 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Elektrolyt Schwefelsäure in einer Menge von 1 g/l bis 6 g/l enthält.
 22. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 18 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** er einen Zusatzstoff

aus der VI Hauptgruppe als Salz oder anders gear-
tete Mischung in einem Bereich von 0,25 mMol bis
2,5 Mol/l Elektrolyt enthält.

23. Chrom-Molybdän-Legierungsschicht, elektroly- 5
tisch abgeschieden gemäß dem Verfahren nach ei-
nem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, **da-**
durch gekennzeichnet, daß die Molybdäneinbau-
rate einen Wert zwischen 0,1 Gew.-% und 10,0
Gew.-% aufweist. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 4672

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 196 108 A (WILMETH THOMAS S ET AL) 23. März 1993 (1993-03-23) * Spalte 2, Zeile 12-29 * * Spalte 4, Zeile 24-66 * * Spalte 5, Zeile 1-18 *	1-8, 12-21, 23	C25D3/56 C25D3/10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198215 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1982-30415E XP002166021 & SU 834 264 A (MOSCOW METALLURG EVENING), 30. Mai 1981 (1981-05-30) * Zusammenfassung *	9-11, 22	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25. April 2001	Prüfer Van Leeuwen, R
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 (03 B2) (PAC/03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 4672

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25-04-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5196108	A	23-03-1993	KEINE	
SU 834264	A	30-05-1981	KEINE	

EPO FORM P481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Mai 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/38835 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C25D 3/56, 3/10

(74) Anwalt: STENGER, WATZKE & RING; Kaiser-
Friedrich-Ring 70, 40547 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12747

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, IN, JP, KR,
US.

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. November 2001 (03.11.2001)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(30) Angaben zur Priorität:
00124672.7 11. November 2000 (11.11.2000) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): ENTHONE, INC. [US/US]; 350 Frontage Road,
West Haven, CT 06516 (US).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HORSTHEMKE, Hel-
mut [DE/DE]; Volksgartenstrasse 17, 40227 Düsseldorf
(DE).

(54) Title: METHOD FOR THE DEPOSITION OF A CHROMIUM ALLOY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABSCHIEDUNG EINER CHROMLEGIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for the electrolytic coating of materials, in particular metallic materials, whereby a chromium alloy is deposited from an electrolyte, comprising at least chromic acid, sulphuric acid, an isopolyanion-forming metal, a short-chain aliphatic sulphonic acid, the salts and/or halo-derivatives thereof and fluorides. According to the invention, an alloy can be deposited, which can comprise a high proportion of isopolyanion-forming metal as a result of the combined addition of the short-chain aliphatic sulphonic acid with the fluorides and is nevertheless smooth and lustrous. In comparison with the alloy coatings known in the state of the art, in particular chrome/molybdenum alloys the above is a definite advantage. Furthermore, the presence of fluorides in particular leads to the above deposited coatings having a significantly higher hardness.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen, insbesondere metallischen Werkstoffen, wobei eine Chromlegierung aus einem Elektrolyten abgeschieden wird, der wenigstens Chromsäure, Schwefelsäure, ein Isopolyanionen ausbildendes Metall, eine kurzkettige aliphatische Sulfonsäure, deren Salze und/oder deren Halogenderivate sowie fluoride enthält. Durch die Erfindung kann eine Legierung abgeschieden werden, die aufgrund der kombinierten Zugabe der kurzkettigen aliphatischen Sulfonsäuren mit den Fluoride einen höheren Anteil an Isopolyanionen ausbildenden Metall aufweisen kann und trotzdem glatt und glänzend ist. Dies ist gegenüber dem im Stand der Technik bekannten Legierungsschichten, insbesondere den Chrom-Molybdän-Legierungsschichten, ein entscheidender Vorteil. Das Vorhandensein von Fluoriden im Elektrolyten führt ferner insbesondere dazu, dass die erfindungsgemäss abgeschiedenen Schichten eine signifikant höhere Härte aufweisen.

WO 02/38835 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)